

Zárójelentés

OTKA T046232

“Fullerének és szén nanocsövek elektrokémiai vizsgálata”

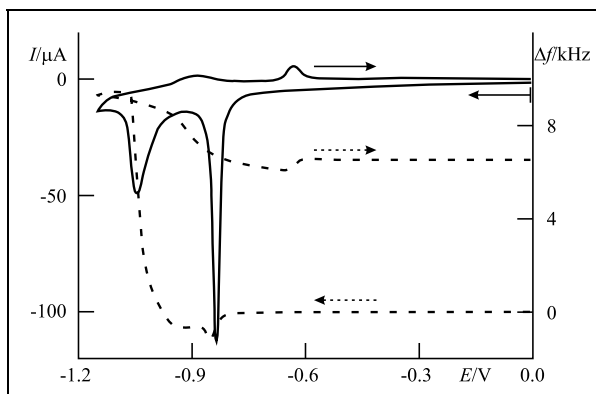
A kutatási program a pályázati munkatervben foglaltaknak megfelelően indult. Vizsgáltuk a fullerénelektrodok elektrokatalitikus sajátságait különböző oxidációs állapotokban, de úgy tűnik, nem tudtuk stabilizálni a filmet, a tesztvegyületek redukcióival párhuzamosan mellékreakciók, ill. szerkezeti átalakulások történhetnek. Az elektrokatalitikus hatás néhány esetben ugyan mérhető volt, de a fullerén filmek rövid idő alatt teljesen elvesztették aktivitásukat.

A feltételezett szerkezeti átalakulások tanulmányozásához és megértéséhez kidolgoztuk a fullerénfilmképzés olyan új módszerét, amellyel vizsgálhatóvá vált a C_{60} elektrokémiai átalakítása kvarckristály mikromérlegen is (EQCM mérések). A kvarcon levő aranyat tioalkán vegyületekkel (tiopropán, tiooktán) módosítottuk (ld. V. Budavári, Á. Szűcs, M. Novák: Electrochemical investigation of “molecular wires” involving quinone; 205th Electrochemical Society Meeting, San Antonio, TX, USA, 2004, Abs. 877), s az így kialakított hidrofób felületre sikerült viszonylag egyenletes és megfelelő vastagságú fullerénfilmet rávinni.

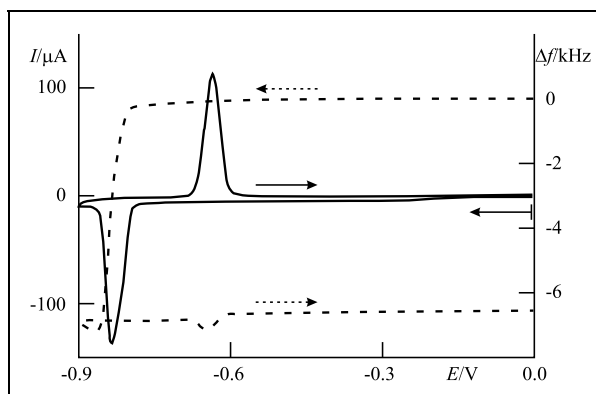
A C_{60} kevert közegű (dimetil-formamid (DMF) + víz) redukcióját K^+ jelenlétében vizsgáltuk elektrokémiai kvarckristály mikromérlegen. Megállapítottuk, hogy az első redukciós lépés teljesen felületi folyamat, míg a második elektron felvétele oldódó terméket ad.

Csak az első redukcióra korlátozva a potenciáltartományt, reverzibilis átalakulás érhető el. A mikromérleg segítségével követve a tömegváltozásokat, megállapítottuk, hogy az egyszerű voltammogram (egy redukciós és egy oxidációs csúcs) valójában az eredője párhuzamosan zajló folyamatoknak. Mind a redukció, mind az oxidáció magában foglal anion, kation és oldószer mozgást a filmből ki, s be, s a film teljes tömegváltozása ezek eredője lesz.

Az is kiderült, hogy a filmkészítés egyszerű módszere ugyan igen jól reprodukálható, megjósolható áram-potenciál viselkedést biztosít, de a tömegváltozások “véletlenszerűen” adódtak, valószínűleg a filmek kezdeti szerkezetének (pl. porozitás, becsapdázott oldószer) eltérése miatt. (A kezdeti



1. ábra Ciklikus voltammogram (—) és QCM (---) mérés C_{60} filmen DMF-es közegben 1 M KCl jelenlétében.



2. ábra Ciklikus voltammogram és QCM mérés C_{60} filmen DMF-es közegben 1 M KCl jelenlétében, csak az első redukcióra korlátozva a mérést.

méréseknél még az is gondot okozott, hogy a filmkészítésnél használt tioalkán redukálódott, s valószínűleg deszorbeált a felületről, amit a tömegváltozásoknál szintén figyelembe kellett venni.)

Nagyon fontos megállapítás volt az, hogy a kezdeti “véletlenszerű” viselkedés ellenére a filmek kivétel nélkül spontán módon

átalakultak (önszerveződés), s egy “steady-state” viselkedést mutattak, kb. 4-5 potenciálciklus után.

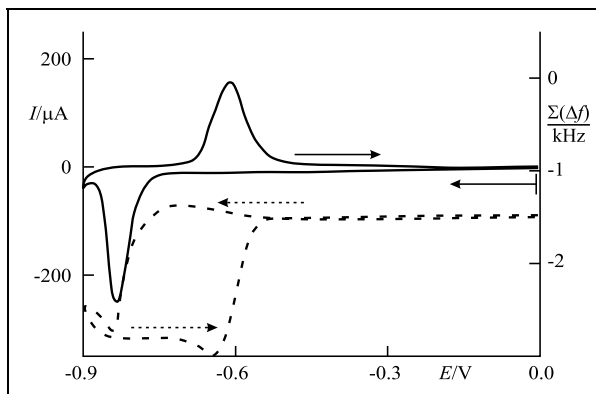
(Id. Á. Szűcs, M. Novák: Simultaneous electrochemical and quartz crystal microbalance measurements of C₆₀ fullerene films in dimethylformamide + water mixture containing potassium ions; J. Solid State Electrochem., 9, 304 (2005).)

A szerkezeti átrendeződésnek nagyon fontos következménye, hogy a filmek reaktivitása közben megváltozik, a kialakuló nyitottabb szerkezet nagy effektív felületet biztosít bizonyos reakciók (pl. oxigén redukció, aszkorbinsav oxidáció) számára, ami az elektrokatalitikus vizsgálatok kapcsán is fontos információ. (Id. Á. Szűcs, V. Budavári,

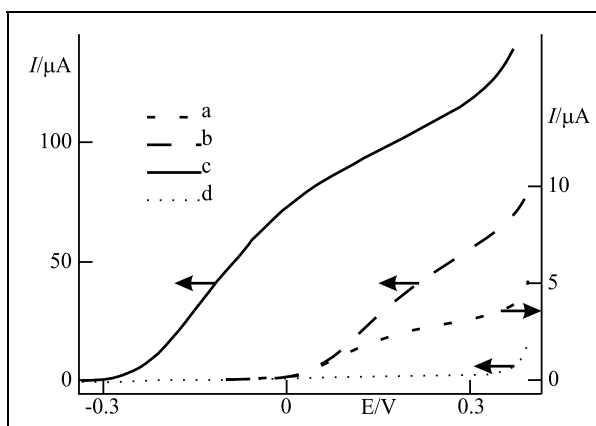
M. Novák, J. B. Nagy: Electrochemical transformations of C₆₀ fullerene films in solutions containing water; 205th Electrochemical Society Meeting, San Antonio, TX, USA, 2004, Abs. 479; Viktória Budavári, Árpád Szűcs: The relation between the structure and the electrochemical and photoelectrochemical behavior of C₆₀ fullerene films; 2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary, 2004, Abs. 2; Á. Szűcs, V. Budavári, M. Novák, J. B. Nagy:

Electrochemical transformations of C₆₀ fullerene films in solutions containing water in “Fullerenes and Nanotubes - Materials for the New Chemical Frontier”, Fullerenes Volume 14, Eds. P. V. Kamat, D. M. Guldi, F.

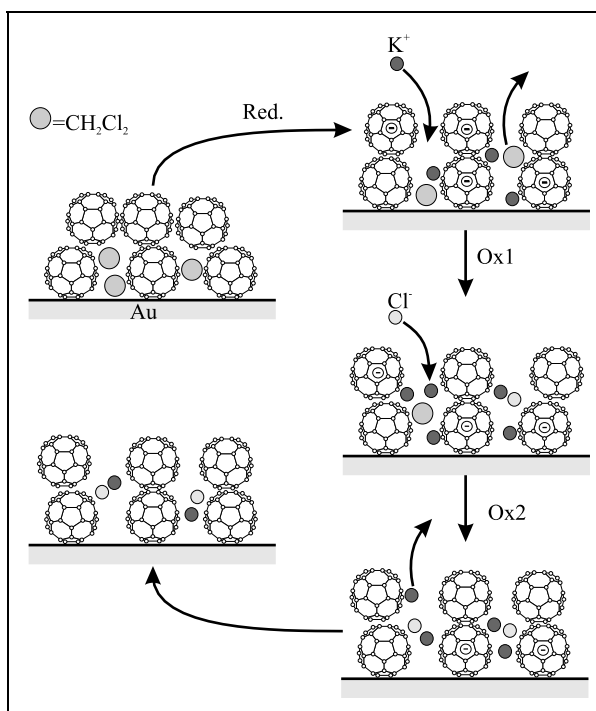
D’Souza, and S. Fukuzumi, pp. 39-45, Electrochemical Society Inc, New Jersey (2005)).



3. ábra “Steady-state” viselkedés 5 potenciál ciklus után.



4. ábra Aszkorbinsav fotoelektrokémia oxidációja különböző fullerén filmekben. a - ahogy készült; b - szerkezetiileg átrendezett; c - hidrogénezett; d - sötétáram.



5. ábra A C₆₀ átrendeződés feltételezett mechanizmusa.

A C_{60} elektrokémiai redukciójának vizes közegekben való tanulmányozása során adódott, hogy a jelenlevő kation (ellenion) minősége és mennyisége is hat a redukció lefolyására, a termék minőségére. Ennek megfelelően a kevert közegű (dimetil-formamid+víz) vizsgálatokat kiterjesztettük K^+ mellett Na^+ és Li^+ ionokat tartalmazó oldatokra is. Megállapítottuk azt az oldatösszetételt és potenciáltartományt, ahol a C_{60} filmek reverzibilisen redukálhatók a film leoldódása nélkül. A káliumiont tartalmazó oldatokhoz képest ez kisebb víztartalomnál és negatívabb

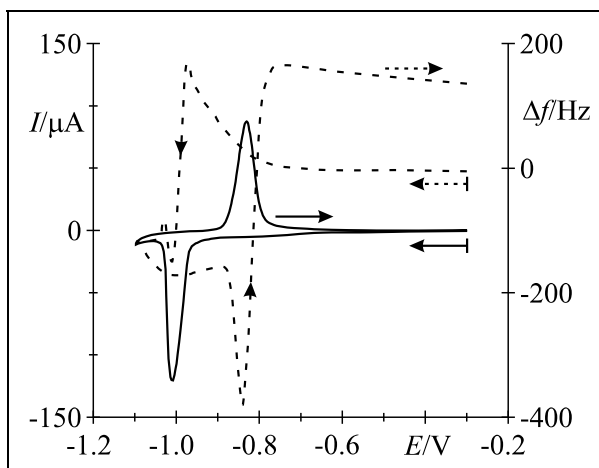
potenciálon van.

Kvarckristály mikromérlegre leválasztott filmeknél detektáltuk az elektrokémiai átalakulást kísérő tömegváltozásokat is.

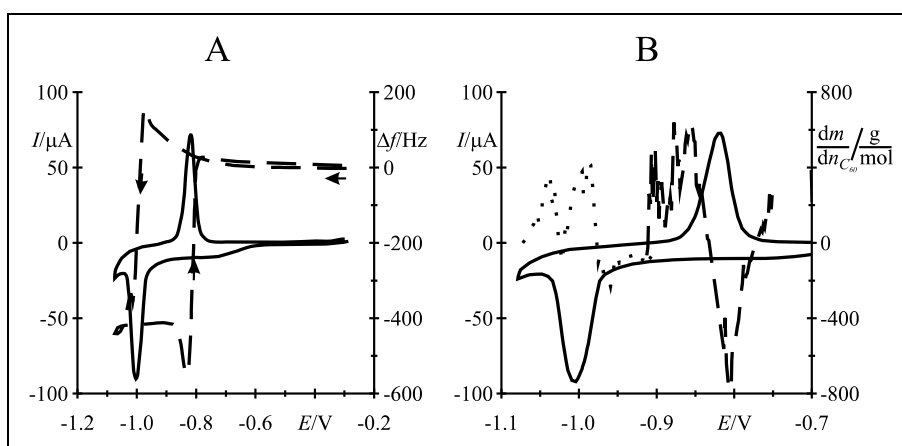
A káliumionos esethez képest jelentős változás volt, hogy nátriumion

jelenlétében az állandósult viselkedés kisebb tömegváltozásokat jelentett. A pontosabb kiértékeléshez megoldottuk a tióalkánok nélküli filmleválasztást is (hogy ne kelljen a tiólok redukciójával korrekciót végezni), s így kvantitatív megállapításokat is tehettünk a részlépésekre.

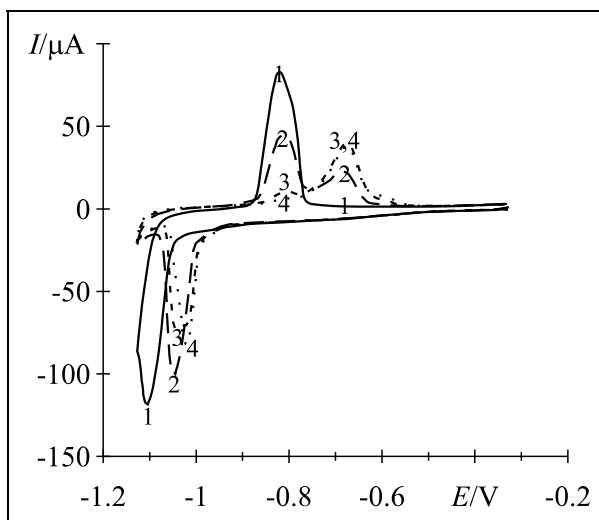
Lítiumion jelenlétében kettős viselkedést mutattak a filmek. A kezdeti (vagy később a gyors) redukció olyan filmet adott, amely kevésbé pozitív potenciálon volt oxidálható, mint a későbbi (vagy lassú) redukció. Vizsgálataink alapján úgy tűnik, hogy a redukció sebességének változtatásával kétfajta redukált állapot létezhet, amelyek valószínűleg szerkezetükben és összetételükben is különböznek. Az egyik kompaktabb, kevésbé szolvatált Li só, a



6. ábra Ciklikus voltammogram és QCM mérés C_{60} filmen DMF-es közegben 1 M NaCl jelenlétében, "steady-state" állapotban.



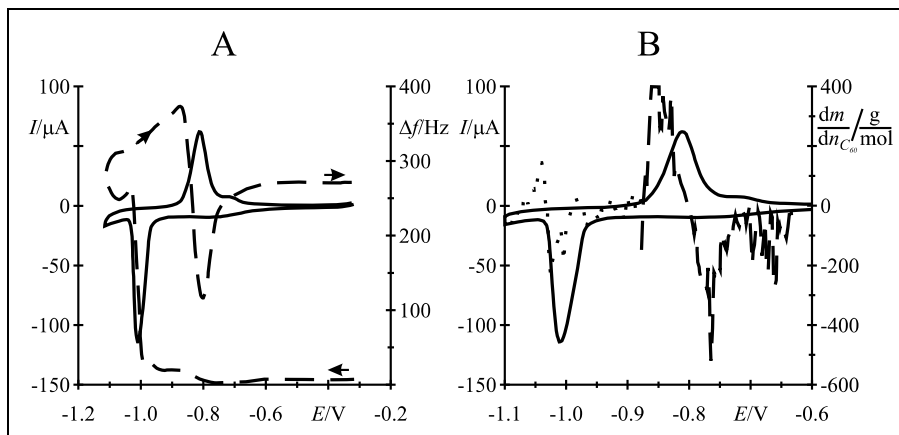
7. ábra A - EQCM mérések NaBr jelenlétében, B - a belőlük kiszámítható pillanatnyi moláris tömegváltozások.



8. ábra Ciklikus voltammogramok 1 M LiCl jelenlétében. A számok a ciklus sorszámai.

másik pedig laza, nyíltabb, sokkal inkább átjárható a be- ill. kilépő ionok, molekulák számára, ám valószínűleg nagyrészt hidrogénezett C_{60} . Ez utóbbit lehet nehezebben oxidálni, s a folyamatot kísérő tömegváltozások is sokkal kisebbek. Fontos, hogy a két állapot kialakulása megfordítható a feltételek változtatásával, mert valószínűleg az ellenion beépülés s egy ioncsere folyamat versengése eredményezi ezt a viselkedést.

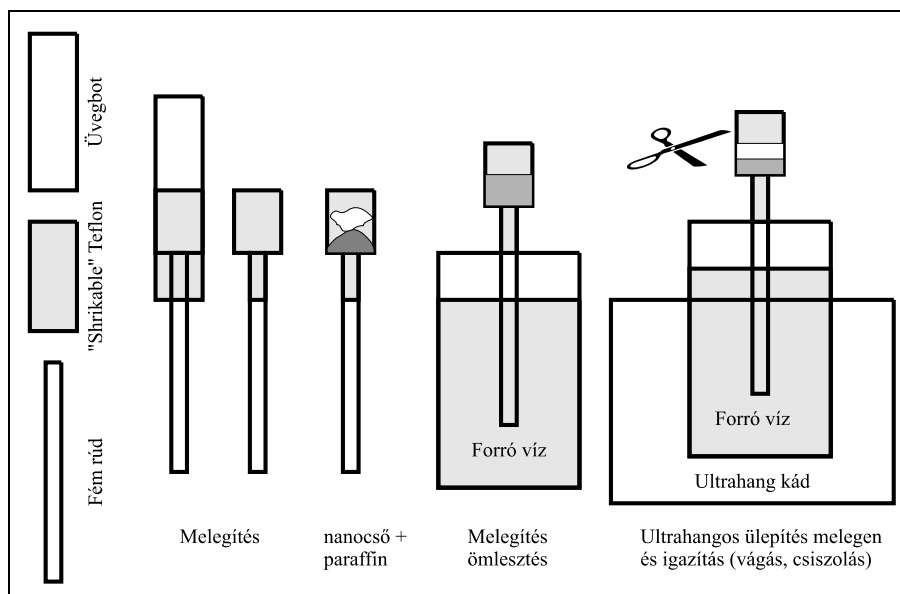
Mivel mindkét ionnál a kvarckristály mikromérleges mérések szerint kation, anion és oldószer mozgás is van, kísérleteket végeztünk azonos kationt, de különböző aniont tartalmazó rendszerekkel is. Megállapítottuk, hogy



9. ábra A - EQCM mérések NaI jelenlétében, B - a belőlük kiszámítható pillanatnyi moláris tömegváltozások.

az elektrolit anionját változtatva ($NaCl$, $NaBr$, NaI) ugyanolyan víztartalom mellett is jelentős különbségek mérhetők. Kísérleteink szerint a Cl^- , Br^- , I^- sorrendben egy látszólagos víztartalom növekedésre utaló változás történik, habár méréseink szerint az oldatok víztartalma azonos. Feltételezzük, hogy ez az ionok különböző solvatációs, hidratációs sajátosságai miatt a filmbe beépülő kation solvatburkának változása miatt adódik. Valószínűsítettük, hogy a filmbe beépülő solvatált kation egyben ioncsere (vagy Brønsted sav) partner is, s a redukált fullerénnek hidrogén iont képes átadni a solvatburkából. Ennek valószínűsége és sebessége is a solvatburok víztartalmától függ. Ez utóbbi viszont nemcsak az oldat bruttó vízmennyiségével, hanem az elektrolit által kötött vízmennyiséggel is változtatható. Ennek alapján feltételezzük, hogy Li ionok esetében a solvatált kation olyan erős sav, hogy beépülése után az ioncsere domináns is lehet, azaz főleg HC_{60} képződhet egy összetett folyamatban. Azaz sikerült szilárd állapotú, reverzibilis hidrogénezést megvalósítanunk. (ld. Á. Szűcs: Effect of the electrolyte on the electrochemical behavior of C_{60} fullerene films in dimethylformamide + water mixtures”, közlésre benyújtva a J. Electroanal. Chem.-hez.)

A pályázat másik altémája a szén nanocső elektrokémiai alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata volt. Három típusú nanocsőelektród előállításával próbálkoztunk. Az első változat egy nemvezető mátrixban (paraffin, különböző polimerek)



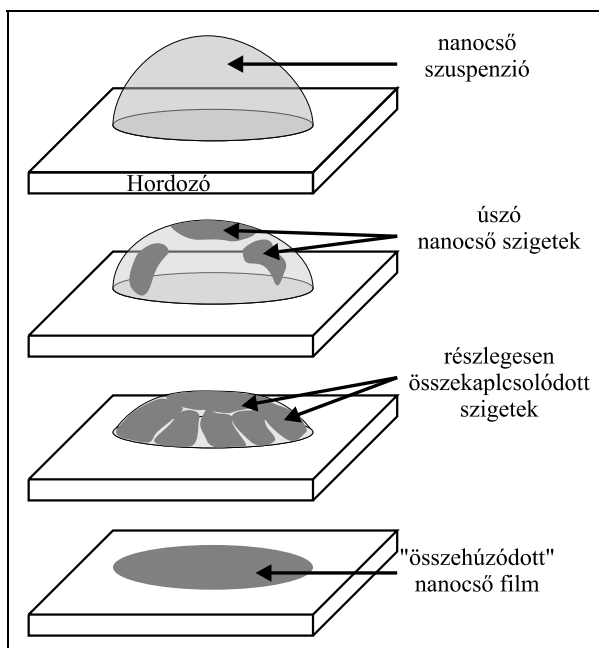
10. ábra Nanocső elektród készítésének vázlata.

eloszlatott, majd tömörített nanocső kompozitot jelent, amelyet megfelelő elektromos kontaktus létesítése után, önálló elektródként alkalmazhattunk. A kísérleteink szerint a tömörítés problémája még nem megoldott, a kialakított rendszerek ellenállása túl nagy ahhoz (100-1000 Ohm), hogy közvetlenül alkalmazhatók lehessenek. Valószínűleg a diszpergált nanocső részecskék egymással való kontaktusával van gond a szigetelő mátrixon belül. Szintén problémát jelent, hogy a nanocső duzzadása a kompozit megbomlását jelenti sok esetben, ezáltal az elektródunk több mm-re „kidagadt” a Teflon tartóból, egyszerűen szétmállott. Paraffin helyett in situ polimerizált poli metil-metakriláttal rögzítve a nanocsövet, a mechanikai stabilitás jó volt, de a polimerben eloszlalt nanocső minta vezetése (vagy a kontaktusa) nagyon rossz lett. A túl nagy ellenállás miatt elektrokémiai célokra használhatatlan volt. Itt is sokkal inkább tömörített nanocső kéne a továbblépéshez.

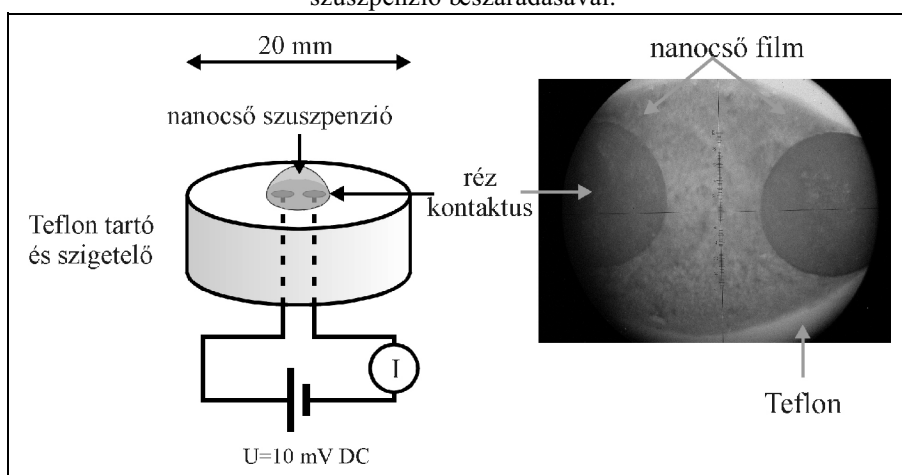
A másik változat egy „önhordó” nanocső film kialakítása (100-300 μm vastag), amely nem tartalmaz „köötanyagot”, de mechanikailag kellően stabil, kb. mint egy szerves polimer film. A membránok kialakítása DMF-es nanocső szuszpenziók nylon betéten való szűrésével történt. Ezek száraz ellenállása cm körüli hosszúságban is csak 10-100 Ohm, de sajnos ez jelentősen nő a membránok szolvatációjával. Ezeket a membránokat egy vezető felületre szorítva alkalmaztuk elektrokémiai teszt mérésekre (pl. hexaciano-ferrát voltammetriás mérésére), de a duzzadás miatt problémás annak eldöntése, hogy a reakció mennyire a membránon/membránban, vagy az alatta levő vezető felületen történik.

A harmadik típus egy közvetlenül vezető felületre leválasztott, kb. 100-300 nm vastagságú nanocső film, mint elektród módosító. A leválasztás híg DMF-es szuszpenziók elektródfelületen való beszárítását jelenti. A filmek morfológiájának mikroszkópos vizsgálata alapján kerestük az egyenletes leválasztáshoz szükséges szuszpenzió töménységet, valamint oldószer összetételt. Megfigyeléseink alapján ugyanis a nanocső film kialakulása nem a vezető felületen, hanem a folyadék/levegő fázishatáron történik, majd az itt kialakult hártya szárad rá a felületre az oldószer teljes elpárolgása után. Pl. túl tömény mintáknál a kialakuló hártya elég vastag lehet, hogy ne maradjon a felszínen, s így szétszakadva leüledik az elektródfelületre,

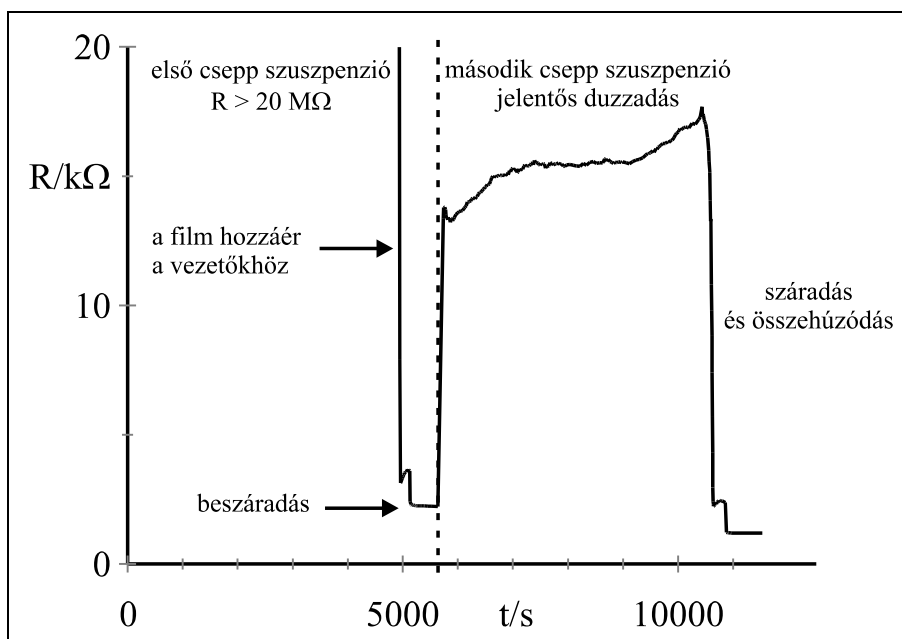
mintha halpikkelyek lennének. A DMF-et vízzel keverve (a felületi feszültséget növelve, s a szuszpenzió stabilitást csökkentve) a filmek egyenletesebbnek tűntek. Kis vastagságuk miatt ellenállásuk elhanyagolható, s elektrokémiai tesztreakciókban valóban vezető, szilárd fázisú módosító anyagként viselkedtek. Mivel a film kialakulása nem az elektródfelületen történik, ezért elvileg bármilyen felületre kialakíthatók. Pl. két vezető pólussal ellátott Teflon lapra is tudtunk leválasztani filmeket, amelyek ellenállását is könnyen mérhettük az optikai vizsgálatok mellett. Kiderült, hogy ezek a filmek is száradásuk során lesznek vezetők, s a duzzadásukkal nagyságrendet is nőhet az ellenállásuk. Az ellenállásmérés azonban a filmek „jószágára” egy új teszt, amely alapján próbáltuk optimalizálni a koherens, jól vezető membránok kialakítását. Megalapítottuk, hogy a legegyszerűsebb és egyben legreprodukálhatóbban előállítható filmek $0,1-0,2 \text{ g/dm}^3$ összetételű szuszpenzióból alakulnak ki. Ennél hígabb oldatoknál a film túl vékony, s elszakad időnként az rászáradáskor, az ennél töményebb oldatokból meg



11. ábra Nanocső film kialakulása sémája DMF-es szuszpenzió beszáradásával.



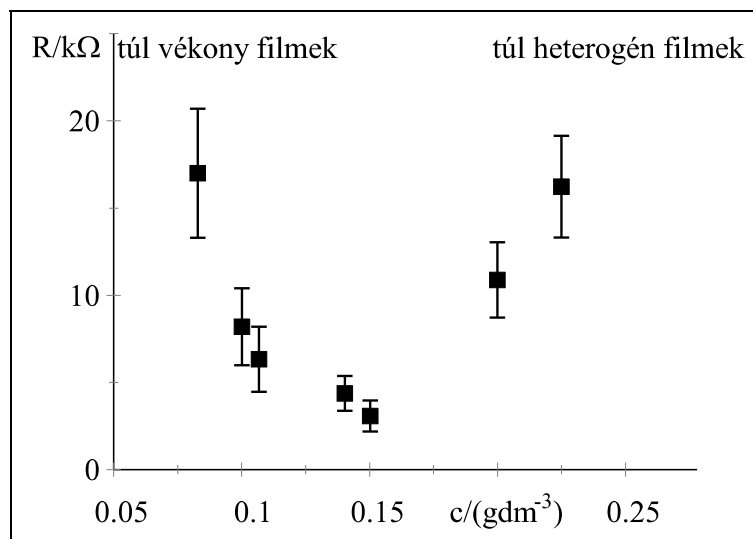
12. ábra Nanocső filmek ellenállásának mérése, ill. a filmleválasztás utáni kép.



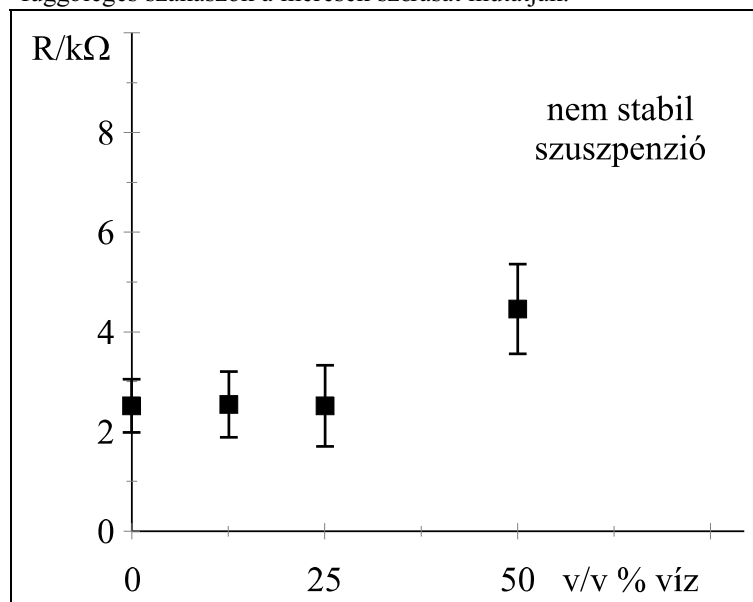
13. ábra Ellenállásmérés nanocső filmek kialakulása során.

sokszor csak “zagyként” válik le a nanocső, nem alakul ki koherens réteg. Az optimális nanocső koncentráció akkor is kb. ennyi maradt, ha a DMF-et kevés vízzel kevertük a filmkialakítás előtt. (Nagy víztartalomnál a szuszpenzió durva diszperz rendszerre alakult, s filmkialakulás nem történt.) A vizes szuszpenziók alkalmazhatósága azért fontos, mert így lehetővé válhat számos anyag “bevitele” a filmbe a filmkialakulás során. A vizes közegből a nanocsőre adszorbeált anyagok értelemszerűen becsapódhatnak a filmbe, így nanocső modosító anyagként szerepelhetnek.

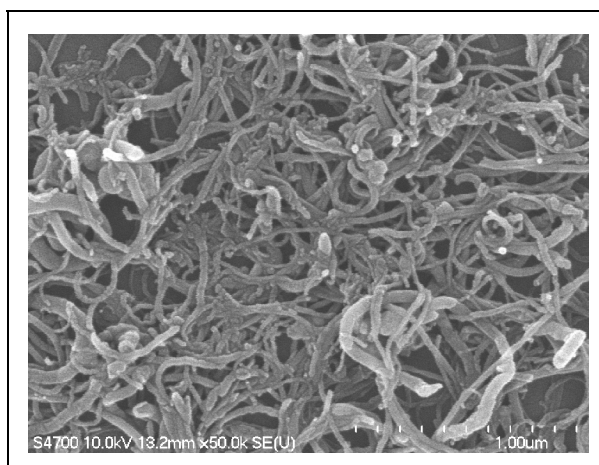
A nanocső film kialakulás a szuszpenzió/levegő határfelületen a rendszer önszerveződésére utal. Elektronmikroszkópos felvételeken azonban látszik, hogy ez az önszerveződés még mindig rendezetlen réteget jelent, leginkább egy tál spagettire hasonlít a struktúra. Ez egyben magyarázza a viszonylag nagy ellenállásokat, s a nedvesítés, duzzadás hatását az ellenállásra, vagy a film mechanikai stabilitására. A filmek ugyan elvileg bármire leválaszthatók, de tapasztalataink szerint nem minden felületen stabilak. Pl. arany elektródon nagyon szép filmek alakíthatók ki a beszárítással, de ezek a filmek folyadékkal (DMF vagy víz) érintkezve, valószínűleg a duzzadás miatt, azonnal szétföredeznek, s apró darabokban leválnak a felületről. Ezzel szemben stabil filmek alakíthatók ki üvegszén elektródokon. Itt az is megvalósítható, hogy a kialakult filmre



14. ábra Fimellenállások a szuszpenzió összetétele függvényében. A függőleges szakaszok a mérések szórását mutatják.

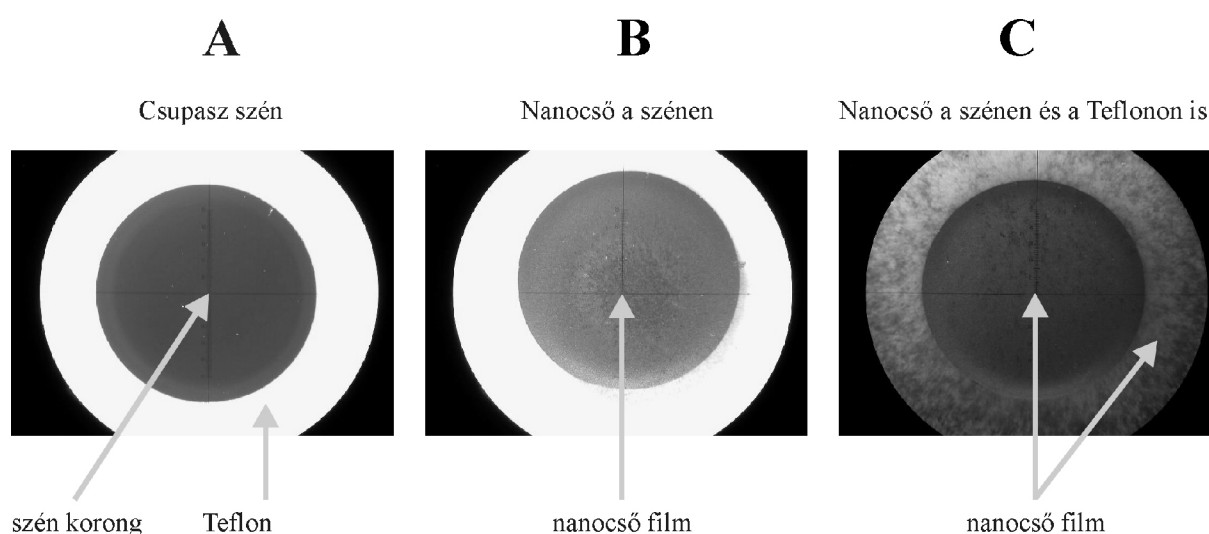


15. ábra A szuszpenzió oldószerösszetételének hatása a filmek ellenállására.

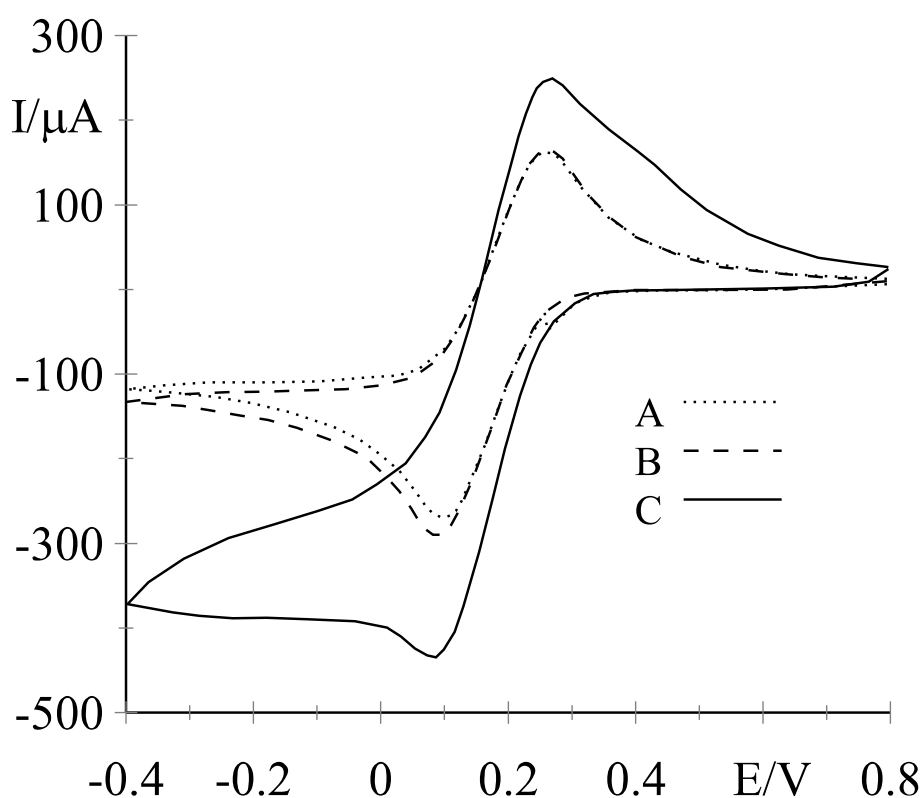


16. ábra Elektronmikroszkópos felvétel egy nanocső filmről.

egy másik filmet képezzünk, stb., szendvicsszerűen tetszőleges vastagságú nanocső réteget kialakítva, amelynek adhéziója és kohéziója elegendő, hogy akár mosásokat, oldószer cseréket is kibírjon szét-töredezés és leválás nélkül. Ezeken a filmekken végzett elektrokémia mérések szerint, ha a film csak az üvegszenet fedi, akkor pl. a hexaciano-ferrát reakciójában nem okoz igazán változást, legfeljebb a nagy tényleges felület miatt egy kicsit a kapacitív áram változik. Ha a film "lelóg" a Teflonra, akkor a voltammogramok egyértelműen mutatják a megnövekedett, elektrokémiailag aktív geometriai felületet, de sajátos új csúcsok (vállak) is megjelennek. Méréseink szerint ez nem az erősen adszorbeált hexaciano-ferrát reakciója, hanem a duzzadás miatt jelentős ellenállású, Teflonon levő nanocsőrétegen történő folyamat.



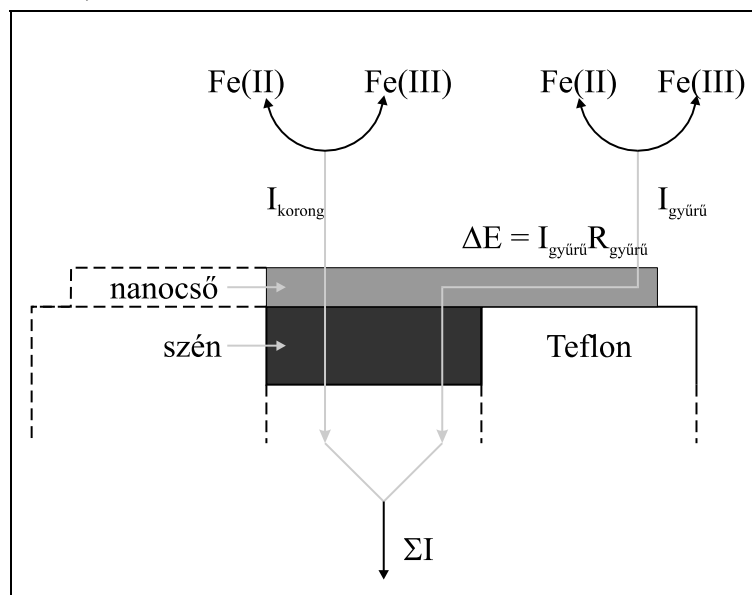
17. ábra Üvegszén és nanocső filmek üvegszén elektródon.



18. ábra Voltammogramok a 17. ábra felületein $K_3[Fe(CN)_6]$ jelenlétében

A mérés vizes közegében történő duzzadás egyszerűen azt jelenti, hogy a film ellenállása nagyságrenddel megnő. Ez nem okoz mérhető hatást, ha a film a vezető felületen van, mert ekkor a kis vastagság miatt az ellenállás még mindig nagyon kicsiny. A Teflonon levő nanocsőréteg viszont csak akkor aktív, ha saját magán keresztül össze van kapcsolva az üvegszálon levő réteggel, s ennek nagy ellenállása egy ohmikus komponenst jelent, azaz az itt folyó áram miatt a potenciálskála az ohmikus komponenssel eltolódik. Ez a diffúzió-limitált áramot nem változtatja (az csak a geometriai felülettől függ), de az aktiválási szakasz igen, s így a csúcspotenciál eltolódását okozza. (ld. Árpád Szűcs, Tibor Kósa, Rita Smajda: Formation of nanotube films by self-assembly, Electrochemistry and Self-Assembly for Nano materials Science, Belgium, Namur, 2007, Abs. 03.)

Ezek a mérések azt mutatják, hogy egy egyszerű rendszerben is óvatosan kell bánni ezekkel a nagyon vékony, de a duzzadás miatt nagy ellenállású filmekkel is. Az elektrokémiai folyamatok értelmezésénél figyelembe kell venni, hogy a filmek nem tömörek, a laza kapcsolat a nanocső szálak között előnyös lehet a film szorpció sájságait tekintve, de hátrányos a vezetésükre nézve. Elvileg várható, hogy vastagabb filmek kialakításakor ez a probléma megszüntethető, bár túl vastagoknál más formában újra jelentkezhet.



19. ábra A 18. ábra áram-potenciál jellegének értelmezése a film ellenállásával.

A zárójelentésből kitűnhet, hogy a pályázat kutatási témája még messze nincs lezárva. Inkább csak elkezdjük megismerni az alapokat. Ezek az alapok azonban megfelelőek lehetnek arra, hogy későbbi kutatásokban tényleges alkalmazásokra lehessen lehetőség.

Szeged, 2008. 02. 22.